

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-067224

(43)Date of publication of application : 09.03.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

C09K 3/00

H01M 8/10

(21)Application number : 09-226172

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.08.1997

(72)Inventor : KONISHI MITSUO

MURATA HIROSHI

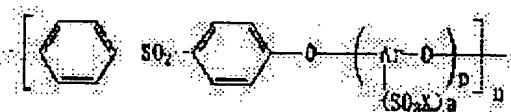
YAMAMOTO FUMIHIKO

## (54) MEMBRANE-ELECTRODE BONDING BODY FOR SOLID POLYMER FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce the amount of a fluorine-contained material, and satisfy high proton conductivity and long durability at high temperature at the same time by using sulfonated polyaryl ether sulfone having the specified structure in an ion-exchange membrane and a catalyst layer.

**SOLUTION:** Sulfonated polyaryl ether sulfone represented by the formula is contained in an ion-exchange membrane and/or a catalyst layer of a membrane-electrode bonding body. In the formula (a) is an integer of 1-4, (p) is an integer of 1-5, (n) is an integer of 2-1,000, X represents H or a mono to tetravalent metal, Ar represents an aromatic residue. The catalyst layer is made of a catalyst covered with sulfonated polyaryl ether sulfone, and the ion-exchange membrane is preferably a fluorine-contained polymer having a sulfone group. The equipment weight of the sulfonated polyaryl ether sulfone is preferably 150-2,000 g/eq. The sulfonated polyaryl ether sulfone is obtained by reacting polyaryl ether sulfone with a well-known sulfonating agent.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-67224

(43)公開日 平成11年(1999)3月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 M 4/86

識別記号

F I

H 01 M 4/86

B

C 09 K 3/00

C 09 K 3/00

M

H 01 M 8/10

H 01 M 8/10

C

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平9-226172

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(22)出願日 平成9年(1997)8月22日

(72)発明者 小西 満月男

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1号 旭化成  
工業株式会社内

(72)発明者 村田 博

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
旭化成工業株式会社内

(72)発明者 山元 文彦

神奈川県川崎市多摩区堰1-1-18 多摩  
川久地ハイツ201

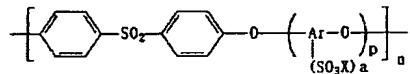
(54)【発明の名称】 固体高分子燃料電池用膜-電極接合体

(57)【要約】

【課題】 製造に多大のエネルギーを要し、また廃棄問題もあるフッ素系の材料の使用量を低減し、かつ高いプロトン伝導度と高温での長時間の耐久性を同時に満足する固体高分子燃料電池用の膜-電極接合体を得ることである。

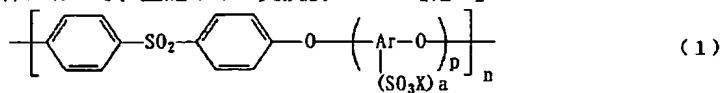
【解決手段】 イオン交換膜及び又は触媒層が下記化1に示すスルホン化ポリアリールエーテルスルホンを有する膜-電極接合体。(式中、aは1~4の整数である。pは1~5の整数である。nは2~1000の整数である。XはHまたは1価から4価の金属を表す。Arは芳香族残基を表す。)

【化1】



\*及び／又は上記触媒層が化学式(1)で表されるスルホン化ポリアリールエーテルスルホンを有することを特徴とする固体高分子燃料電池用膜一電極接合体。

## 【化1】



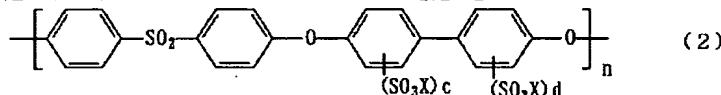
【特許請求の範囲】  
【請求項1】イオン交換膜と該イオン交換膜に接合された触媒層及びガス拡散電極とで構成される固体高分子燃料電池用膜一電極接合体において、上記イオン交換膜\*

(aは1~4の整数である。pは1~5の整数である。nは2~1000の整数である。XはHまたは1価から4価の金属を表す。Arは芳香族残基を表す。)

【請求項2】触媒層が、スルホン化ポリアリールエーテルスルホンで被覆された触媒により構成されることを特徴とする請求項1の固体高分子燃料電池用膜一電極接合体。

【請求項3】イオン交換膜が、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーである請求項1又は2の固体高分子燃料電池用膜一電極接合体。

【請求項4】スルホン化ポリアリールエーテルスルホン化ポリアリールエーテルスルホン



(c, dは各々0~4の整数であり、かつc, dともに0になることはない。nは2~1000の整数である。XはHまたは1価から4価の金属を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発電効率が高く、低公害・低騒音等の特長を有する固体高分子型燃料電池に用いる膜一電極接合体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池は、電解質が固体であり、かつ高分子のイオン交換膜であることを特徴とする燃料電池である。このような固体高分子型燃料電池の基本構造は、図1に示されるように、上記イオン交換膜1と、その両面に接合された一対のガス拡散電極2, 3とで構成され、各ガス拡散電極2, 3の少なくともイオン交換膜1側には触媒層が担持されている。該触媒層は、図1のA部分の拡大様式図に相当する図2に示されるように、白金担持カーボンからなる触媒と該触媒を被覆するバインダーポリマーなどからなり、多孔質の構造を有するものである。このイオン交換膜とガス拡散電極、触媒層を一体化したものを膜一電極接合体と呼ぶ。

【0003】そして、ガス拡散電極2に燃料(例えは水素)を、ガス拡散電極3に酸化剤(例えは酸素や空気

※が当量重量150~2000g/eqのスルホン化ポリアリールエーテルスルホンである請求項1、2又は3の固体高分子燃料電池用膜一電極接合体。

【請求項5】化学式(1)で表されるスルホン化ポリアリールエーテルスルホンのXのうち1%~95%が1価から4価の金属である請求項1、2、3又は4の固体高分子燃料電池用膜一電極接合体。

【請求項6】スルホン化ポリアリールエーテルスルホンが化学式(2)で表される構造である請求項1、2、3、4又は5の膜一電極接合体。

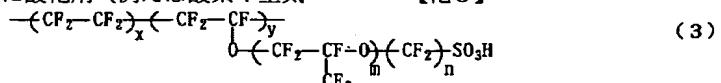
## 【化2】

等)をそれぞれ供給し、ガス拡散電極2, 3間に外部負荷回路を接続することにより、燃料電池として作動する。該固体高分子型燃料電池の膜一電極接合体において高分子電解質材料が用いられる部位は、イオン交換膜と触媒層のバインダーポリマーである。ここでバインダーポリマーは、白金触媒表面を被覆することにより触媒層の電解質/触媒/反応ガスの三相界面を増大させ、同時にプロトン伝導性を上げるために用いられるものである。なお、このバインダーポリマーは、その機能の点から「接合材」とも言われるものである。この触媒層のバインダーポリマーが燃料電池の性能に大きく影響することが知られている(特開平6-333574号公報)。

【0004】従来、かかる固体高分子電解質材料としては、下記化学式(3)で示されるパーカーフルオロカーボンスルホン酸が使用されている。化学式(3)の構造を持つ市販されているイオン交換膜としては、米国デュポン社製の「ナフィオン(登録商標)」が知られている。また触媒層の接合材としては、主に前記「ナフィオン」を構成するイオン交換樹脂を含むポリマー溶液である米国アルドリッヂ社製の「ナフィオン溶液」(例えは5重量%溶液)が用いられている。

## 【0005】

## 【化3】



【0006】(但し、mは0~3の整数、yは1~5の整数、x/yは1~15である。)フルオロカーボンスルホン酸膜のイオン導電率は25℃で $5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ほどで、一般に厚さ10~200μmの膜として用いるので単位面積あたりの抵抗は0.05~0.4Ω程度である。燃料電池に使われる高分子電解質材料に要求される性能としては下記の項目がある。

①室温におけるプロトン伝導度が $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であること。

②室温から100℃付近までのプロトン伝導度の温度変化が小さいこと。

③長期にわたる安定性があること。

【0007】これらの要求性能をある程度満たす高分子電解質として現在、上記のフルオロカーボンスルホン酸系イオン交換膜が用いられている。しかしながらフルオロカーボンスルホン酸系イオン交換膜は特殊なフッ素系ビニルエーテルモノマーから多段階を経て製造され、その製造において大量のエネルギーを消費し、特に自動車用途において指向されている環境負荷の低減という燃料電池の大きな目的からすれば、必ずしも適当な材料とは言えず、その製造においてトータルエネルギー消費のより少ない高分子電解質が求められている。またフッ素を含む材料は、埋め立て、焼却などその廃棄を考えた場合環境や焼却器への悪影響が予想されるものであり、この点からもフッ素を含む材料の使用量の低減が望まれている。

【0008】フルオロカーボンスルホン酸系に代わる材料としてエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体フィルムにα、β、β-トリフルオロロスチレンを反応させた後、スルホン化処理した膜(Proc. International Fuel Cell Conference, 417, 1992)やポリテトラフルオロエチレンにスチレンをグラフトしスルホン化処理した膜

(J. Appl. Polym. Sci., 37, 2817, 1989)などが検討されている。

【0009】しかしながら後者の例は耐久性が不十分であり、また前者の例は耐久性はフルオロカーボンスルホン酸系と同等であるが、モノマーの入手が容易ではない。また、α、β、β-トリフルオロロスチレンとm-トリフルオロメチル-α、β、β-トリフルオロロスチレンの共重合体にスルホン酸基を導入したイオン交換膜(特表平8-512358号公報)が発表されている。このイオン交換膜はバラード膜と言われるものであり、性能はフルオロカーボンスルホン酸系に近いが、モノマーの合成に多段階を要し、工業的な入手が容易ではない。

【0010】また、耐熱性全芳香族ポリマーであるPEEK(ポリエーテルエーテルケトンの略)(特開平6-93114号公報)やPPBP(ポリフェノキシベンゾフェノンの略)をスルホン化した材料(燃料及び燃焼、63(10) P. 14(1996))が開発されてい

る。しかしながら特許に示されているスルホン化PEEKの燃料電池としての性能は極めて低い。これはスルホン化PEEKのプロトン伝導性が低いためと考えられる。またスルホン化PPBPについては、燃料電池のイオン交換膜として適用された実例は未だ発表されていないが、高い耐久性を期待させるものの、発表されているプロトン伝導度は、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ のレベルであり、フルオロカーボンスルホン酸系に比較すると1桁以上導電性が低く満足できるものではない。またPPBPは工業的に生産されておらず、自動車用燃料電池材料として大量に使用することができない。

【0011】ドイツ特許DE4437492にはその表面上に微分散された触媒活性金属が塗布されたスルホン化ポリエーテルケトン系イオン交換膜が示されている。燃料電池としての性能は明らかではないが、スルホン化PEEKのプロトン伝導度が低いことから実用的な性能は期待できない。さらに、部分的にスルホン化されたポリアリールエーテルスルホンをイオン交換膜とする水電解の例が報告されている。(Journal of Membrane Science, 83 P. 211 (1993)) (Group Conf. Ser. Publ., 3 (1993)) しかし芳香環のスルホニル化が平衡反応であるために100℃近い高温ではスルホン酸基が不安定で脱離が生じることが示されており、耐久性が不十分である。

【0012】

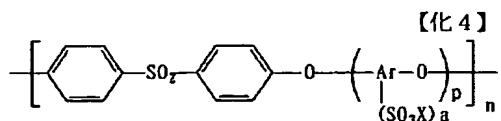
【発明が解決しようとする課題】本発明は、製造に多くのエネルギーを要し、コストが高く、また廃棄問題もあるフッ素系の材料の使用量を低減し、かつ高いプロトン伝導度と高温での長時間の耐久性を同時に満足する高分子電解質材料を有する固体高分子燃料電池用の膜-電極接合体を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究した結果、驚くべき事に特定の構造を有するスルホン化ポリアリールエーテルスルホンが、フルオロカーボンスルホン酸系と同等の高いプロトン伝導性と温度変化に対する安定したプロトン伝導性を持つと同時に、高温、長時間においても上記のスルホン酸基の脱離がほとんど生じず、耐久性に優れることを見出し、さらに、金属イオンを添加することにより耐水性、耐久性が向上することを見出し、本発明の膜-電極接合体を完成するに至った。

【0014】すなわち本発明は、[1] イオン交換膜と該イオン交換膜に接合された触媒層及びガス拡散電極とで構成される固体高分子燃料電池用膜-電極接合体において、上記イオン交換膜及び/又は上記触媒層が化学式(1)で表されるスルホン化ポリアリールエーテルスルホンを有することを特徴とする固体高分子燃料電池用膜-電極接合体、

【0015】



【化4】

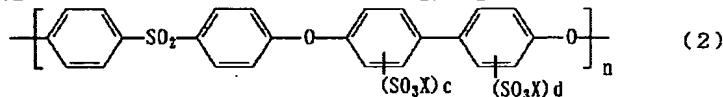
(1)

【0016】(aは1~4の整数である。pは1~5の整数である。nは2~1000の整数である。XはHまたは1価から4価の金属を表す。Arは芳香族残基を表す。)【2】触媒層が、スルホン化ポリアリールエーテルスルホンで被覆された触媒により構成されることを特徴とする上記【1】の固体高分子燃料電池用膜一電極接合体、【3】イオン交換膜が、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーである上記【1】又は【2】の固体高分子燃料電池用膜一電極接合体、【4】スルホン化ポリアリールエーテルスルホンが当量重量150~2000g/eqのスルホン化ポリアリールエーテルスルホンである。

\*ンである上記【1】、【2】又は【3】の固体高分子燃料電池用膜一電極接合体、【5】化学式(1)で表されるスルホン化ポリアリールエーテルスルホンのXの1%~95%が1価から4価の金属である上記【1】、【2】、【3】又は【4】の固体高分子燃料電池用膜一電極接合体、【6】スルホン化ポリアリールエーテルスルホンが化学式(2)で表される構造である上記【1】、【2】、【3】、【4】又は【5】の固体高分子燃料電池用膜一電極接合体、

【0017】

【化5】



【0018】(c、dは各々0~4の整数であり、かつc、dともに0になることはない。nは2~1000の整数である。XはHまたは1価から4価の金属を表す。)に関する。以下、本発明を詳細に説明する。本発明における上記化学式(1)に示したスルホン化ポリアリールエーテルスルホンにおいてArは全芳香族の残基である。好ましくは炭素数6~30の全芳香族残基が、より好ましくは炭素数6~18の全芳香族残基である。

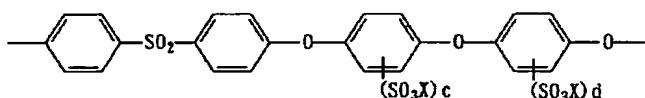
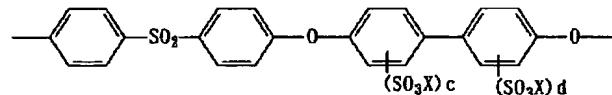
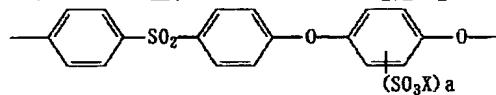
例えばp-フェニレン基、m-フェニレン基、o-フェニ

ル基、ビフェニレン基、ナフチレン基、2-フェニル-1,4-フェニレン基、2,6-ジフェニル-1,4-フェニレン基などが挙げられる。

【0019】上記化学式(1)の具体例として下記に示す構造を繰り返し単位を持つポリマーを好ましく用いることができ、中でも、化学式(2)で示される構造を繰り返し単位を持つポリマーが好ましい。

【0020】

【化6】



【0021】(aは1~4の整数であり、好ましくは1~2の整数であり、特に好ましくは1である。c、dは各々0~4の整数であり、かつc、dともに0になることはない。好ましくはc=d=1およびc=0, d=1である。XはH又は1価から4価の金属である。)

従来の技術に示した文献(Journal of Membrane Science, 83巻, 211ページ, 1993年及びGroup Conf. Ser. Publ., 3, 1993)のスルホン化ポリアリ

ルエーテルスルホンは、スルホン化する前のポリアリールエーテルスルホンが、-Ph-SO2-Ph-O-の構造であり、これをスルホン化したものは、必然的にSO2基とエーテル基に挟まれたフェニレン基にSO3Hを持つことになる。これに対して本発明の膜一電極接合体が有するスルホン化ポリアリールエーテルスルホンは、スルホン化する前の構造が-Ph-SO2-Ph-O-Ar-O-であり、これをスルホン化するとその電子供与性によりエーテル基に挟まれた芳香族残基に

$\text{SO}_3$  H基が結合する。これにより、2個のエーテル基に挟まれた芳香族残基に  $\text{SO}_3$  H基を持つことになり、エーテル基の電子供与性により、 $\text{SO}_3$  H基の脱スルホン化反応に対する化学的安定性が高く、耐久性が高くなつたものと推定している。

【0022】本発明で用いるスルホン化ポリアリールエーテルスルホンの製造法としては、上記構造のポリアリールエーテルスルホンを公知のスルホン化剤と反応させることにより得ることができる。より具体的にはスルホン化剤として例えば硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、 $\text{SO}_3$  とトリエチルホスフェートなどを用いて塩化メチレン、クロロホルム等の溶媒中でスルホン化することができる。スルホン化していない上記構造式のポリアリールエーテルスルホンは市販されているものもあり、これら市販ポリマーを原料に用いても特に問題はない。

【0023】またスルホン化したモノマー、例えば4, 4' -ビフェノールのスルホン化物とジクロロジフェニルスルホンの重縮合によっても上記スルホン化ポリマーを得ることができる。上記スルホン化された繰り返し単位は、分子鎖の一部に存在すればよく、そのようなポリマーは、スルホン化していないモノマーとスルホン化したモノマーを用いることによりブロックコポリマー、ランダムコポリマーの形で得ることもできる。

【0024】またスルホン化に際してあらかじめ溶媒結晶化したポリアリールエーテルスルホンを用いることによりブロックコポリマーを得ることもできる。上記方法により得られたスルホン化ポリアリールエーテルスルホンは、化学式(1)で示す構造においてXがHのものである。このポリマーのXを1価から4価の金属に変換することにより、Xの少なくとも一部が金属であるポリマーを得ることができる。Xの全てがHであるポリマーは水分吸収による膨潤により寸法変化を来たし、この材料を燃料電池のイオン交換膜として長時間使用した場合、触媒層との剥離や膜自身のたわみを生じて、ついてには破断するなどの問題が生じることがある。従ってXの一部が金属であることが好ましい。金属を導入することによりポリマーの耐水性が向上し、要求される耐久性を満足するポリマーを得ることができが、この原因としてはポリマーが一部架橋した構造となり、水分吸収が減少し、膨潤によって引き起こされる寸法変化の問題をかなりの程度解決することができるものと推定している。

【0025】1価の金属としては、Na, K, Rbなどのアルカリ金属を用いることができ、2価の金属としてはMg, Ca, Ba等のアルカリ土類金属の他にZn, Cu等も用いることができる。3価の金属としては、Al, Ga, In, Y, La、希土類金属などがあり、4価の金属としては、Ti, Zr, Hf等を用いることができる。中でも、2価の金属であるBa、3価の金属であるAl, Ga, In, Y, La、希土類金属が好ましく、より好ましくは、Ba, La、希土類金属である。

【0026】該金属の置換量は、上記化学式(1)の全Xの1%~95%が好ましく、さらに好ましくは2%~60%である。1%より置換量が少ないとスルホン酸基の置換量にもよるが、水分吸収による寸法変化が大きい場合がある。また95%より置換量が多いとプロトン伝導性が低下し、電池性能が低下する。該金属の導入方法は、H型のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンを可溶性溶媒に溶解するか、または不溶性の溶媒に懸濁させ、そこに上記金属の塩の溶液を添加し、所定時間攪拌混合することによる。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどを好適に用いることができる。金属の塩としては、特に限定はないが例えば水酸化物、酢酸塩、アセチルアセトナート塩、イソプロポキシ塩などのアルコキシ塩等を用いることができる。添加に際しては溶媒に溶解することが好ましい。金属置換ポリマーは、金属塩を添加後、不溶性になる場合にはポリマーを濾過、洗浄してもよいし、溶解している場合には溶媒を溜去後、不溶性の溶媒で洗浄することにより単離、精製することができる。さらに金属との結合をさらに強固なものとするために、得られた金属添加ポリマーを60°C~200°Cの温度で数時間加熱処理してもよい。

【0027】本発明の膜-電極接合体は、イオン交換膜及び/又は触媒層に化学式(1)に示すスルホン化ポリアリールエーテルスルホンを有することを特徴とするが、イオン交換膜のプロトン伝導度が概ね  $10^{-2}$  を下回らない範囲において他のスルホン酸基を有するポリマーあるいはスルホン酸基を有していないポリマーをイオン交換膜に含んでいても良い。他のポリマーとしては、例えば、化学式(3)のフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーやスルホン化PEEKであり、スルホン化していないポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、全芳香族ポリマー、例えばポリエーテルスルホン、PEEK等を用いることができる。

【0028】さらに具体的には、イオン交換膜として化学式(3)のフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーを用い、触媒層のバインダーポリマーが本発明に示すスルホン化ポリアリールエーテルスルホンである膜-電極接合体が好ましい。本発明のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンのスルホン酸基の量は、当量重量すなわちイオン交換基1当量当たりのスルホン化ポリマーの乾燥重量により規定される。この当量重量は、実験的には乾燥したスルホン化ポリマーをアルコールなどの水と均一溶解する溶媒に溶解し、アルカリで滴定することにより求めることができる。本発明のスルホン化ポリマーの当量重量は、150~2000g/eqであることが好ましく、さらに好ましくは、200~950g/eqである。150g/eqより低い当量重量では、水膨潤性が

大きく水溶解性となることもあり、燃料電池用の膜一電極接合体として用いることができない。また  $2000 \text{ g}/\text{eq}$  より高い場合には十分なプロトン伝導性が得られなくなる。

【0029】上記方法により得られたスルホン化ポリマーから膜一電極接合体に用いるイオン交換膜を得る方法としては、該ポリマーを溶媒に溶解してキャストする方法、キャストした状態で貧溶媒に浸せきする方法、熱プレス成形、ロール成形、押し出し成形等の公知の成形方法を用いることができる。膜厚としては  $10 \mu\text{m}$  から  $300 \mu\text{m}$  の厚さが好ましい。

【0030】また、上記スルホン化ポリマーを、ガス拡散電極の触媒が担持された導電材（カーボン粒子等）の表面に付着させ、バインダーポリマーとして用いる方法としては、上記スルホン化ポリマーを、溶液状態または粉末状態で触媒層をなす原料粉末（導電材粒子と触媒とからなる粒子。）および必要に応じて添加される結着剤等と混合し、これを成形して触媒層を形成してもよいし、予め形成されたガス拡散電極の触媒層に、上記スルホン化ポリマーの溶液を含浸させてもよい。

【0031】スルホン化ポリマーを溶液としてバインダーポリマーに用いる場合には、溶媒として、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、ブタノール等の低級アルコールの単独溶媒またはこれらの中から選ばれた二種類以上の混合溶媒を用いることができる。また水と上記溶媒との混合溶媒も用いることができる。スルホン化ポリマー溶液の濃度は、触媒層がスルホン化ポリアリールエーテルスルホンで被覆された触媒により構成されることが好ましいことから、ガス拡散電極の触媒層側に含浸させたときに、触媒表面に適切な被覆が形成されやすい濃度が好ましく、1重量%～20重量%が好ましい。この濃度が高すぎると、触媒表面に形成される被覆が厚すぎてガスの触媒への拡散が阻害されたり、スルホン化ポリマーにより触媒表面を均一に被覆できず触媒の利用率が低下したりして、燃料電池としての出力が低下する場合がある。

【0032】また、この濃度が低すぎると、スルホン化ポリマー溶液の粘度が小さすぎてイオン交換膜とガス拡散電極との接合が不完全になったり、あるいはこの溶液がガス拡散電極の内部深くまで浸透して、ガス拡散電極の触媒層より内部の疎水化層にまで達し、当該疎水化層の適度な疎水性を阻害する場合もある。このようなバインダーポリマー溶液をガス拡散電極の触媒層に含浸させる方法として、最も簡単な方法としては、例えば、当該溶液を、筆を用いてガス拡散電極の触媒層側の面に塗布したり、当該溶液の必要量をガス拡散電極の触媒層側の面に滴下し、これをヘラ等で延ばす方法を用いることができる。

【0033】バインダーポリマーによる被覆量は、燃料電池の性能に大きな影響を与える重要な要素であり、そ

の被覆量は、使用する触媒中の触媒金属（白金等）担持量によって最適なる量を選択することができる。触媒金属担持量によっても異なるが、触媒担持面に存在するイオン交換樹脂の重量は乾燥後  $0.1 \sim 10 \text{ mg}/\text{cm}^2$  になるように塗布するのが好ましい。

【0034】ガス拡散電極の触媒側の面に塗布されたバインダーポリマー溶液は、ガス拡散電極の触媒層の内部に浸透して、触媒（白金等）を担持している導電材粒子（カーボン粒子等）の表面を覆い、溶媒の乾燥後に、バインダーポリマー成分が導電材粒子の表面に薄い被膜となって残る。なお、バインダーポリマーは、触媒層の一部にのみ存在していてもよいが、触媒層の全部に存在していることが好ましい。また、このバインダーポリマーは、膜一電極接合体を構成するイオン交換膜とガス拡散電極とを接合した時にイオン交換膜に接した状態で設けられていると、接合材として作用して、イオン交換膜とガス拡散電極との接合力を高めることができる。

【0035】燃料電池に使用されるイオン交換膜の厚さとしては、例えば  $10 \sim 300 \mu\text{m}$  のものが用いられる。イオン交換膜が、 $10 \mu\text{m}$  より薄いと成膜時の強度が保てず、 $300 \mu\text{m}$  より厚いとイオン交換膜の抵抗が増大し燃料電池作動時の出力特性が低下する。好ましいイオン交換膜の厚さは  $50 \sim 100 \mu\text{m}$  程度である。現在のプロトン交換膜型燃料電池に使用されているイオン交換膜は、主にパーカルオロスルホン酸の均一膜である、米国デュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」、旭化成工業（株）製の「アシブレックス-S（登録商標）」及び、旭硝子（株）製の「フレミオン（登録商標）」である。

【0036】触媒層は、触媒金属の微粒子を担持した導電材により構成されるものであり、必要に応じて撥水剤や結着剤が含まれていてもよい。また、触媒を担持していない導電材と必要に応じて含まれる撥水剤や結着剤とからなる層が、触媒層の外側に形成してあってもよい。この触媒層に使用される触媒金属としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であればいずれのものでもよく、例えば、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タンクステン、マンガン、バナジウム、あるいはそれらの合金が挙げられる。さらには、窒素含有クロム、窒素含有鉄、窒素含有コバルトなども用いることができる。このような触媒の中で、特に白金が多くの場合用いられる。

【0037】触媒となる金属の粒径は、通常は  $10 \sim 300 \text{ \AA}$  である。粒径が小さいほど触媒性能は高くなるが、 $10 \text{ \AA}$  未満のものは作製が困難であり、 $300 \text{ \AA}$  より大きいと充分な触媒性能が得られない。好ましい触媒金属の粒径は、 $15 \sim 100 \text{ \AA}$  である。触媒の担持量は、電極が成形された状態で例えば  $0.01 \sim 10 \text{ mg}/\text{cm}^2$  とする。触媒の担持量が  $0.01 \text{ mg}/\text{cm}^2$

11

未満では触媒の性能が発揮されず、 $10\text{ mg}/\text{cm}^2$  を超えて担持しても性能は飽和する。触媒の担持量のより好ましい値は $0.1\sim 5.0\text{ mg}/\text{cm}^2$  である。

【0038】導電材としては、電子導電性物質であればいずれのものでも良く、例えば各種金属や炭素材料などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、およびアセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が挙げられ、これらが単独あるいは混合して使用される。撥水剤としては、例えばフッ素化カーボン等が使用される。

【0039】結着剤としては、各種樹脂が用いられるが、撥水性を有する含フッ素樹脂が好ましい。そして、含フッ素樹脂の中でも耐熱性、耐酸化性の優れたものがより好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、およびテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が挙げられる。

【0040】上記のような素材を用いて触媒層が接合したガス拡散電極を作製する方法としては、粉末状の導電材に触媒となる金属粒子を担持させてから、バインダーポリマー、結着剤（必要に応じて別個に撥水剤も加える。）により所定の形状に固めても良いし、導電材と結着剤と（必要に応じて別個の撥水剤と）により多孔質体を形成してから、これに触媒となる金属粒子を担持させその後にバインダーポリマーを含浸しても良い。

【0041】市販のガス拡散電極としては、米国E-T-EK社ガス拡散電極があり、よく用いられている。これは、電極触媒として白金の微粒子をカーボン上に均一に担持したものを、ポリテトラフルオロエチレン樹脂（結着剤）とともに混合した、ガス透過性と疎水性をあわせ持つ電極である。イオン交換膜とガス拡散電極との接合は、加圧、加温できる装置を用いて実施される。一般的には、例えばホットプレス機、ロールプレス機等により行われる。その際のプレス温度は、電解質として用いるイオン交換膜のガラス転移温度以上であれば良く、一般的には $120^\circ\text{C}\sim 250^\circ\text{C}$ である。プレス圧力は、使用するガス拡散電極の固さに依存するが、通常、 $5\sim 20\text{ kg}/\text{cm}^2$  である。

【0042】なお、ホットプレス時に電極の厚さより薄いスペーサーを入れると、ガス拡散電極の空孔が少なくなることを防止できることからよく行われている。また、水や溶媒等の共存下でイオン交換膜を湿潤させた状態でホットプレスすると、イオン交換膜内の含水率が増加するため、出力性能が向上し、好ましい。イオン交換膜とガス拡散電極との接合方法としては、上記のように、ガス拡散電極の触媒層側の面にバインダーポリマーの溶液を塗布してから、その面においてイオン交換膜と接合する方法が好ましい。

【0043】燃料電池は、このようなイオン交換膜とガス拡散電極からなる接合体を、一对の集電体と、ガス流

12

通溝を形成させた一对のグラファイト製ガスセパレーターの間に挿入することにより組み立てられ、一方のガス拡散電極に燃料である水素ガスを、他方のガス拡散電極に酸素を含むガス（酸素あるいは空気）を供給することにより作動する。

【0044】燃料電池は、高い温度で作動させる方が、電極の触媒活性が上がり電極過電圧が減少するため望ましいが、電解質となるイオン交換膜は水分がないと機能しないため、水分管理が可能な温度で作動させる必要がある。燃料電池の作動温度の好ましい範囲は $30\sim 150^\circ\text{C}$ である。

【0045】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

・当量重量の測定法： $100\text{ mg}$  のスルホン化ポリマーをメタノール $20\text{ ml}$  に入れ、室温で攪拌した。この液に $60\text{ ml}$  の $1/100\text{ N NaOH}$  水溶液を入れ室温で1晩攪拌した。 $1/100\text{ N HCl}$  水溶液を用いて逆滴定を行い、スルホン化ポリマーの当量重量を求めた。

・耐水性の測定法：金属含有スルホン化ポリ（1,4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン） $100\text{ mg}$  を水 $4\text{ ml}$  に入れ $80^\circ\text{C}$ で96時間保った後の不溶ポリマーの重量を測定した。

・プロトン伝導度：金属含有スルホン化ポリ（1,4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン） $5\text{ wt \% DMF}$  溶液とし、 $30\text{ }\mu\text{m}$  のキャストフィルムを作製した。プロトン伝導度を $30^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$  の温度範囲で測定した。

30 【0046】

【実施例1】1,4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン $[(\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{OC}_6\text{H}_4-4-\text{C}_6\text{H}_4-4-\text{O}-)_n]$  ( $d_1: 2.9, T_g: 208^\circ\text{C}$ )  $4.0\text{ g}$  (アルドリッヂ社製) をクロロホルム $100\text{ ml}$  中 $60^\circ\text{C}$ で溶解した。この溶液にクロロスルホン酸 $1.165\text{ g}$ を $1,1,2,2$ -テトラクロロエタン $50\text{ ml}$  に溶かした溶液を10分間かけて加えた。反応液を $60^\circ\text{C}$ で4時間攪拌した。析出したポリマーを濾過し、クロロホルム $150\text{ ml}$  で洗浄した。得られたポリマーにメタノール $250\text{ ml}$  を加え $60^\circ\text{C}$ で溶解した。溶液を $60^\circ\text{C}$ で減圧にし乾燥した。得られたポリマーを水 $250\text{ ml}$  に懸濁させ、不溶のポリマーを濾過した。水不溶性のポリマーを五酸化磷上で減圧下、 $100^\circ\text{C}$ で乾燥した。 $3.60\text{ g}$  のポリマーが得られた。このポリマーは、水に不溶、メタノールに可溶であった。 $^1\text{H NMR}$  及び $^{13}\text{C NMR}$  の解析から $\text{SO}_3\text{H}$  基がエーテル基に挟まれたビフェニレン基のフェニレン環に置換している構造であることを確認した。当量重量は、 $512\text{ g}/\text{eq}$  であった。

【0047】電極としてE-T-EK社製のガス拡散電極 (触媒担持量 $0.38\text{ mg}/\text{cm}^2$ 、大きさ： $2\text{ cm} \times$

13

2 cm) を 2 枚 1 組にして上記スルホン化ポリ (1, 4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン) をメタノールに溶解し、5 wt % 溶液としたものを筆で塗布して、80 °C で 1 時間乾燥させた。このとき、乾燥後において触媒担持面に存在するスルフォン化ポリマーの重量が 0.6 mg/cm<sup>2</sup> の割合となるように、塗布した。このガス拡散電極を旭化成工業(株)製のアシプレックス-S (当量重量 1000 g/eq) のイオン交換膜の両面に配し、その外側から、2 cm × 2 cm の大きさの開口を有し、厚さが 0.2 mm のポリテロラフルオロエチレン樹脂製ガスケット 2 枚で、それぞれのガス拡散電極が各ガスケットの開口に収まるように両側から挟んだ。また、ガス拡散電極のイオン交換膜とは反対側の面を東レ・デュポン社製の厚さ 0.05 mm の「カブトン(登録商標)」フィルムで覆い、プレスの際に膜中に含まれる水分が蒸発しないようにした。このような組み合せ体をプレス装置に入れて、145 °C、60 kg/cm<sup>2</sup> の条件で 90 秒間プレスした後、プレス装置より取り出した。このようにして形成された膜-電極接合体を、一対の集電体と、ガス流通溝を形成させた一対のグラファイト製ガスセパレーターの間に挿入することにより、燃料電池セルを組み立てた。

【0048】この燃料電池を外部負荷に接続し、一方に 70 °C の水蒸気に飽和された 1 atm の水素ガス、他方に 70 °C の水蒸気で飽和された 1 atm の酸素ガスを、それぞれガス取り入れ口から供給しながら、燃料電池本体を 70 °C に保持し、外部の負荷を変えて電流密度の変化により出力電圧の変化を測定した。その結果 700 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度での電池電圧は 550 mV であった。本条件で 500 時間運転した後の電流密度 700 mA/cm<sup>2</sup> での電池電圧は 538 mV であり電圧低下は、2.2 % であった。この燃料電池セルは 1000 時間連続運転後も安定して運転することができた。

## 【0049】

【実施例 2】1, 4-フェニレンエーテルエーテルスルホン [(-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-O-)<sub>n</sub>] (Tg 192 °C) 4.0 g (アルドリッヂ社製) とクロロスルホン酸 1.44 g を用いて実施例 1 と同様の反応と後処理を行った。4.08 g の淡茶色のポリマーが得られた。このポリマーは水に不溶でメタノールに可溶であった。

【0050】<sup>1</sup>HNMR 及び<sup>13</sup>C NMR の解析から SO<sub>3</sub>H 基がエーテル基に挟まれたフェニレン環上に置換している構造であることを確認した。当量重量は 458 g/eq であった。この得られたスルホン化 1, 4-フェニレンエーテルエーテルスルホンを用いた他は実施例 1 と同様に行い、燃料電池セルを組み立てた。実施例 1 と同様の条件で作動させた。その結果 700 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度での電池電圧は 535 mV であった。本条件で 500 時間運転した後の電流密度 700 mA/cm<sup>2</sup> での電池電圧は 524 mV であり電圧低下は、2.1 %

14

であった。この燃料電池セルは 1000 時間連続運転後も安定して運転することができた。

## 【0051】

【実施例 3】実施例 1 においてクロロスルホン酸 2.3 g を用いた以外は同様に反応させた。析出したポリマーを濾過し、クロロホルム 150 ml で洗浄した。得られたポリマーにメタノール 250 ml を加え 60 °C で溶解した。溶液を 60 °C で減圧にし乾燥した。このポリマーをさらに五酸化燐上で減圧下、100 °C で乾燥した。

10 5.57 g のポリマーが得られた。このポリマーは、水、メタノールに可溶であった。<sup>1</sup>HNMR 及び<sup>13</sup>C NMR の解析から SO<sub>3</sub>H 基がエーテル基に挟まれたビフェニレン基の各フェニレン環に 1 個置換している構造であることを確認した。当量重量は、273 g/eq であった。

【0052】得られたスルホン化ポリ (1, 4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン) 1.0 g をメタノール 20 ml に溶解し、その溶液に酢酸マグネシウム 4 水和物 20 mg を 4 ml のメタノールに溶解した溶液を添加し、室温で一晩攪拌した。溶液からメタノールを減圧溜去し、クロロホルム 5 ml で洗浄後乾燥して 0.97 g の Mg 含有ポリマーを得た。このポリマーを減圧下 100 °C で 4 時間加熱処理した。耐水性試験の結果、不溶ポリマー重量は 78 mg、プロトン伝導度は 0.5 × 10<sup>-1</sup> S cm<sup>-1</sup> ~ 1 × 10<sup>-1</sup> S cm<sup>-1</sup> であった。

【0053】上記で得た Mg 含有スルホン化ポリ (1, 4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン) を DMF 溶液とし、50 μm のキャストフィルムを得た。これをイオン交換膜として用いた以外は、実施例 1 と同様にして膜-電極接合体を作製し、燃料電池セルを組み立てた。実施例 1 と同様の条件で作動させた。その結果 700 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度での電池電圧は 540 mV であった。本条件で 500 時間運転した後の電流密度 700 mA/cm<sup>2</sup> での電池電圧は 527 mV であり電圧低下は、2.4 % であった。この燃料電池セルは 1000 時間連続運転後も安定して運転することができた。

## 【0054】

【実施例 4】実施例 3 の酢酸マグネシウム 4 水和物の量を 7.9 mg とした以外は同じ操作を行った。耐水性試験の結果、不溶ポリマー重量は 96 mg、プロトン伝導度は 0.3 × 10<sup>-1</sup> S cm<sup>-1</sup> ~ 0.9 × 10<sup>-1</sup> S cm<sup>-1</sup> であった。該金属含有スルホン化ポリ (1, 4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン) を用いた以外は、実施例 3 と同様にして膜-電極接合体を作製し、燃料電池セルを組み立てた。測定結果は、700 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度での電池電圧は 530 mV であった。本条件で 500 時間運転した後の電流密度 700 mA/cm<sup>2</sup> での電池電圧は 522 mV であり電圧低下は、1.6 % であった。この燃料電池セルは 1000 時間連続運転後も安定して運転することができた。

40 50

## 【0055】

【実施例5】実施例3の酢酸マグネシウム4水和物の量を196mgとした以外は同じ操作を行った。耐水性試験の結果、不溶ポリマー重量は98mg、プロトン伝導度は $0.1 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1} \sim 0.5 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ であった。該金属含有スルホン化ポリ(1,4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン)を用いた以外は、実施例3と同様にして膜-電極接合体を作製し、燃料電池セルを組み立てた。測定結果は、 $700 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度での電池電圧は524mVであった。本条件で500時間運転した後の電流密度 $700 \text{ mA/cm}^2$ での電池電圧は518mVであり電圧低下は、1.1%であった。この燃料電池セルは1000時間連続運転後も安定して運転することができた。

## 【0056】

【実施例6】実施例3の酢酸マグネシウム4水和物にかけてアルミニウムトリイソプロポキシド50mgを用いた以外は同じ操作を行った。耐水性試験の結果、不溶ポリマー重量は98mg、プロトン伝導度は $0.3 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1} \sim 0.9 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ であった。該金属含有スルホン化ポリ(1,4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン)を用いた以外は、実施例3と同様にして膜-電極接合体を作製し、燃料電池セルを組み立てた。測定結果は、 $700 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度での電池電圧は532mVであった。本条件で500時間運転した後の電流密度 $700 \text{ mA/cm}^2$ での電池電圧は524mVであり電圧低下は、1.5%であった。この燃料電池セルは1000時間連続運転後も安定して運転することができた。

## 【0057】

【実施例7】実施例3の酢酸マグネシウム4水和物にかけて酢酸ランタン水和物300mgを用いた以外は同じ操作を行った。0.98gのLa含有ポリマーを得た。このポリマーを減圧下150°Cで4時間加熱処理した。不溶ポリマー重量は99mg、プロトン伝導度は $0.4 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ であった。該金属含有スルホン化ポリ(1,4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン)を用いた以外は、実施例3と同様にして膜-電極接合体を作製し、燃料電池セルを組み立てた。測定結果は、 $700 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度での電池電圧は540mVであった。本条件で500時間運転した後の電流密度 $700 \text{ mA/cm}^2$ での電池電圧は535mVであり電圧低下は、0.9%であった。この燃料電池セルは1000時間連続運転後も安定して運転することができた。

## 【0058】

【実施例8】実施例3の酢酸マグネシウム4水和物にかけてチタンイソプロポキシド65mgを用いた以外は同じ操作を行った。不溶ポリマー重量は99mg、プロトン伝導度は $0.4 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$

-1であった。該金属含有スルホン化ポリ(1,4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン)を用いた以外は、実施例3と同様にして膜-電極接合体を作製し、燃料電池セルを組み立てた。測定結果は、 $700 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度での電池電圧は531mVであった。本条件で500時間運転した後の電池電圧は520mVであり電圧低下は、2.1%であった。この燃料電池セルは1000時間連続運転後も安定して運転することができた。

## 【0059】

【比較例1】ポリエーテルスルホン[ $(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{O})_n$ ] (d 1.37) 5.00g (アルドリッヂ社製)を50mlの塩化メチレンに溶解した。この溶液を1昼夜室温で攪拌した。4時間後にポリマーの結晶化が始まった。この懸濁液を攪拌しながら0°C~5°Cに冷却した。この懸濁液を激しく攪拌しながら10wt%SO<sub>3</sub>の塩化メチレン溶液1.77gを30分かけて添加した。反応液をさらに2時間攪拌した。上層の塩化メチレン層をデカンテーションにより除去した。析出したポリマーを濾過し、塩化メチレンで洗浄し、さらに水により洗浄した。残ったポリマーを五酸化燐上で減圧下100°Cで乾燥した。5.21gのポリマーが得られた。このポリマーは水に不溶、メタノールに可溶であった。当量重量は、354g/eqであった。このスルホン化ポリエーテルスルホンを実施例1のスルホン化ポリ(1,4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン)の代わりに用いた以外は、実施例1と同様にして膜-電極接合体を作製し、燃料電池セルを組み立てた。

【0060】この燃料電池を外部負荷に接続し、一方に70°Cの水蒸気に飽和された1atmの水素ガス、他方に70°Cの水蒸気で飽和された1atmの酸素ガスを、それぞれガス取り入れ口から供給しながら、燃料電池本体を70°Cに保持し、外部の負荷を変えて電流密度の変化により出力電圧の変化を測定した。その結果 $700 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度での電池電圧は560mVであった。本条件で500時間運転した後の電流密度 $700 \text{ mA/cm}^2$ での電池電圧は500mVであり電圧低下は、11%であった。

【0061】実施例と比較例1から本発明の膜-電極接合体が長時間安定であることが判る。また、実施例3~8により金属を含有させることにより、耐水性が大幅に向上することが明らかであり、プロトン伝導度の結果からも固体高分子燃料電池のイオン交換膜として使用できることは明らかである。

## 【0062】

【発明の効果】本発明の膜-電極接合体を用いることにより、長期安定運転で代表される耐久性が良く、プロトン伝導度も良く、廃棄フッ素の発生量が少ない燃料電池セルを組み立てることができる。

## 【図面の簡単な説明】

17

【図 1】 固体高分子燃料電池に用いる膜一電極接合体の模式図である。

【図 2】 図 1 における A 部分の拡大模式図である。

【符号の説明】

1 イオン交換膜

18

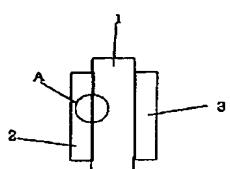
2 ガス拡散電極（水素極）

3 ガス拡散電極（酸素極）

4 触媒（白金担持カーボン）

5 バインダーポリマー

【図 1】



【図 2】

